

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-118577

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
// C08G 61/12
C08L 65/00

(21)Application number : 11-293478

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 15.10.1999

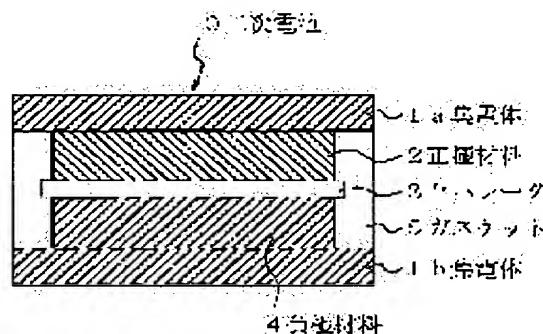
(72)Inventor : KUROSAKI MASAHIITO
NISHIYAMA TOSHIHIKO
FUJIWARA MASAKI
HARADA MANABU
KANEKO SHINAKO
NAKAGAWA YUJI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE INCLUDING INDOLE BASE HIGH POLYMER AND SECONDARY CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an indole base high polymer electrode for secondary cell having superior self discharging characteristics.

SOLUTION: This secondary cell 10 is constituted by replacing the dopant incorporated in a high polymer with the dopant of anion, whose molecular weight is below 140 per electric charge capacity using polymerization of indole group polymers, laminating positive electrode material 4 which was coated on the charge collection body 1a, by mixing conductive aid agent and electrolyte with the above material and a negative electrode material 4, which was coated on the charge collection body 1b and has electrolyte impregnated inside with a separator 3 between them, and sealing the cell with a gasket 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-118577

(P2001-118577A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/60

4 J 0 0 2

// C 0 8 G 61/12

C 0 8 G 61/12

4 J 0 3 2

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 65/00

5 H 0 0 3

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-293478

(22) 出願日

平成11年10月15日 (1999.10.15)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 黒崎 雅人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100082935

弁理士 京本 直樹 (外2名)

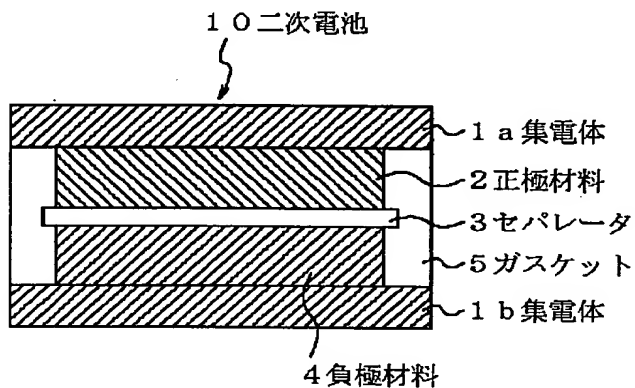
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インドール系高分子を含む電極の製造方法およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 自己放電特性の優れた二次電池用インドール系高分子電極を提供する。

【解決手段】 インドール系高分子の重合で該高分子に添加されたドーパントを一電荷あたりの分子量が140以下のアニオンのドーパントと交換した後、これに導電補助剤と電解液を混合して集電体1a上に成膜した正極材料2と集電体1b上に成膜し電解液をしみ込ませた負極材料4をセパレータ3を介して積層し、ガスケット5で密封して二次電池10を構成する。

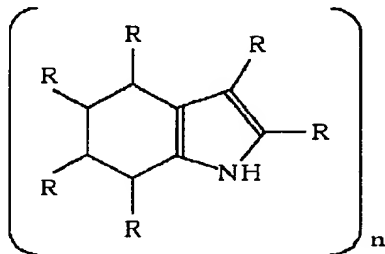


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インドール化合物を化学重合または電解重合して形成したインドール系高分子の該重合で該高分子に添加されたドーパントを一電荷あたりの分子量が 140 以下のアニオンのドーパントと交換した後、第 1 の集電体上に該高分子を成膜することを特徴とするインドール系高分子を含む電極の製造方法。

【請求項 2】 前記インドール系高分子が下記化学式で表されることを特徴とする請求項 1 記載のインドール系高分子を含む電極の製造方法。

【化 1】



(R は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホン基等の基を表す。)

【請求項 3】 前記集電体上に成膜した前記インドール系高分子に導電補助剤を添加することを特徴とする請求項 1 記載のインドール系高分子を含む電極の製造方法。

【請求項 4】 前記導電補助剤としてグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバーから選択された 1 種類以上の炭素材料を使用する請求項 3 記載のインドール系高分子を含む電極の製造方法。

【請求項 5】 化学重合または電解重合して形成した前記インドール系高分子中の前記ドーパントを一電荷あたりの分子量が 140 以下の前記アニオンのドーパントと交換する方法が、前記化学重合または電解重合した前記インドール系高分子をアルカリ水溶液中で処理した後、一電荷あたりの分子量が 140 以下の前記アニオンを含む酸性水溶液中で処理することからなることを特徴とする請求項 1 記載のインドール系高分子を含む電極の製造方法。

【請求項 6】 化学重合または電解重合して形成した前記インドール系高分子中の前記ドーパントを一電荷あたりの分子量が 140 以下の前記アニオンのドーパントと交換する方法が、一電荷あたりの分子量が 140 以下の前記アニオンを含む酸性水溶液中で前記インドール系高分子を酸化還元処理することからなることを特徴とする請求項 1 記載のインドール系高分子を含む電極の製造方法。

【請求項 7】 一電荷あたりの分子量が 140 以下の前記アニオンが Cl^- 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、または BF_4^- であることを特徴とする請求項 1、5 または 6 に記載のインドール系高分子を含む電極の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 記載の製造方法で製造し、前記第 1 の集電体上に成膜したインドール系高分子を含む電極に電解液をしみ込ませた正極材料と、第 2 の集電体上に成膜し、前記電解液をしみ込ませた負極材料とをこれらの電極材料が内側になるようにセパレータを介して積層して構成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項 9】 前記電解液に硫酸水溶液を使用したことを特徴とする請求項 8 記載の二次電池。

【請求項 10】 前記負極材料としてポリフェニルキノキサリンを使用した請求項 8 記載の二次電池。

【請求項 11】 前記負極材料にグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバーから選択された 1 種類以上の炭素材料からなる導電補助剤を添加したことを特徴とする請求項 8～10 のいずれか一つに記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は導電性高分子を含む電極の製造方法およびそれを用いた二次電池に関し、特に導電性高分子としてインドール系高分子を含む電極の製造方法およびそれを用いた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリアニリンやキノン系ポリマー等の導電性高分子を正極材料や負極材料の活物質に使用するポリマー二次電池が特開平 6-302316 号公報や特開平 11-126609 号公報等に開示されている。これらの導電性化合物の他に、インドール系高分子をポリマー電池の電極材料に使用する試みがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 インドール系高分子は、酸化還元電位が 900～1200 mV (銀-塩化銀標準電極基準 (以下、 Ag/AgCl 標準電極基準と記載)) と高く、かつ理論容量が 96 mA h/g と大きく、非常に優れた正極活物質であるが、充電状態での電位保持性に劣り自己放電が速く、また、ドーパントのドーブおよび脱ドーブ時の体積変化のためサイクル性が悪いといった欠点があった。

【0004】 本発明者は、インドール系高分子に一電荷あたりの分子量が 140 以下の小さいアニオンをドーパントとして用いることにより、インドール系高分子を使用した上記の電極の欠点が解決されることを見出し、本発明をするに至った。

【0005】 本発明は、特に、インドール系高分子を電極の活物質に用い、電荷キャリアとしてプロトンを用いた二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

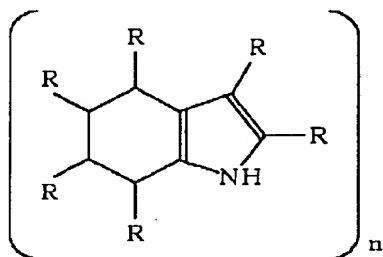
【課題を解決するための手段】 本発明のインドール系高分子を含む電極の製造方法は、インドール化合物を化学重合または電解重合して形成したインドール系高分子の

該重合で該高分子に添加されたドーパントを一電荷あたりの分子量が140以下のアニオンのドーパントと交換した後、第1の集電体上に該高分子を成膜することの特徴として構成される。

【0007】本発明で使用される前記インドール系高分子は下記化学式で表される。

【0008】

【化2】



【0009】Rは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホン基等の基を表す。

【0010】本発明では、前記集電体上に成膜した前記インドール系高分子にグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバーから選択された1種類以上の炭素材料からなる導電補助剤を添加し、インドール系高分子電極の導電性を向上することができる。

【0011】本発明では、化学重合または電解重合して形成した前記インドール系高分子中の前記ドーパントを一電荷あたりの分子量が140以下の前記アニオンのドーパントと交換する方法としては、前記化学重合または電解重合した前記インドール系高分子をアルカリ水溶液中で処理した後、一電荷あたりの分子量が140以下の前記アニオンを含む酸性水溶液中で処理する化学的処理方法や前記インドール系高分子を一電荷あたりの分子量が140以下の前記アニオンを含む酸性水溶液中で酸化還元処理する電気化学的処理方法を使用することができる。

【0012】本発明の二次電池は、上記の第1の集電体上に成膜したインドール系高分子に電解液をしみ込ませた電極からなる正極材料と、第2の集電体上に成膜し、前記電解液をしみ込ませた負極材料とをそれらの電極材料が内側になるようにセパレータを介して積層して構成されていることを特徴とする。

【0013】本発明の二次電池は、正極の活物質であるインドール系高分子に重合反応でドーパされたドーパントを化学的または電気化学的手法を用いて、意図的に一電荷あたり140以下の分子量のアニオンからなる小さなドーパントに変えることで、正極材料の膨張収縮を抑制し、自己放電特性、サイクル性に優れた二次電池を提供することができる。

【0014】

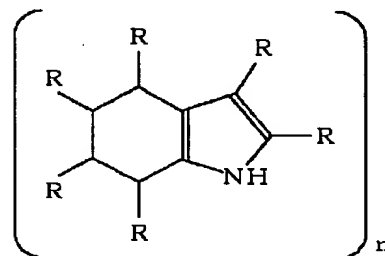
【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の実施

の形態のインドール系高分子を正極材料に使用した二次電池の構造断面図である。図中符号1aおよび1bは導電性ゴム等からなる集電体、2は一電荷あたりの分子量が140以下のドーパント（アニオン）を添加したインドール系高分子、導電補助剤および電解液を混合して集電体1a上に成膜された正極材料であり、3は電解液をしみ込ませたセパレータであり、4は負極材料である。二次電池10は、ガasket5を側面に配置し、正極材料2を形成した集電体1aと負極材料4を形成した集電体1bをセパレータ3を介してガasket5の上下に配置して加熱加圧して一体化して構成されている。

【0015】本発明の実施の形態の電極（正極）に使用するインドール系高分子は次の化学式で表される。

【0016】

【化3】



【0017】上記化構造式で、Rは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホン基等であるが、これらに限定されるものではない。

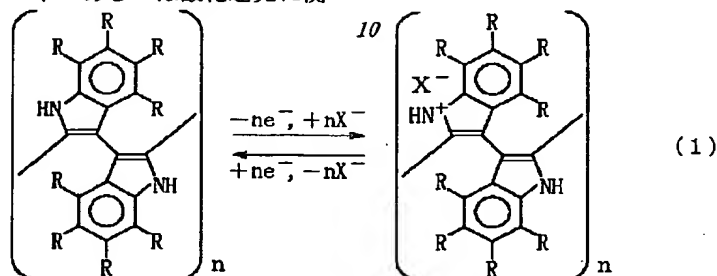
【0018】インドール系高分子の重合は、インドール骨格あるいは類似構造を持った有機化合物を化学的、電気化学的に酸化することにより行われ、重合後、化学的あるいは電気化学的にドーパントの交換が可能である。化学的にはアルカリ溶液中で脱ドーパ処理を施した後、酸溶液使用した再ドーパ処理でドーパントの種類を変更することができる。アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液、水酸化カリウム（KOH）水溶液などpH10以上の溶液が好適である。酸溶液としては、硫酸水溶液、硝酸水溶液、過塩素酸（HClO₄）水溶液、硼氟化水素酸（HBF₄）水溶液などがあげられるが、アニオンの一電荷あたりの分子量が140以下のものとする。また、電気化学的には、インドール系高分子の酸化還元反応を繰り返すことで、溶液中のアニオンが取り込まれ、ドーパント種を変更することができる。溶液としては、硫酸水溶液、硝酸水溶液、過塩素酸水溶液などがあげられるが、化学的ドーパント交換処理と同様にアニオンの一電荷あたりの分子量が140以下のものとする。

【0019】インドール系高分子の正極材料の抵抗が高い場合には、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバーなどの炭素材料からなる導電補助剤を添加し、導電性を増加させることができる。

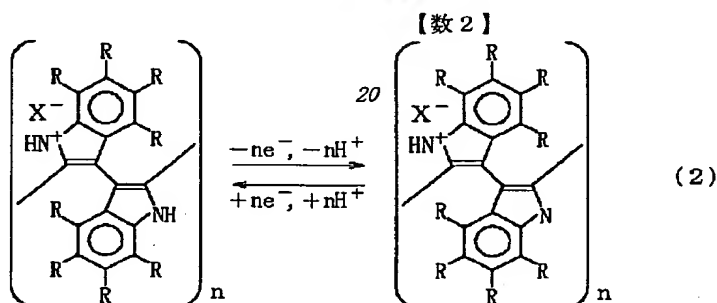
【0020】負極材料としては、ドーパントを添加したポリキノキサリン等の導電性高分子が使用でき、これに上記の炭素材料の導電補助剤を添加し、電解液を混合して集電体に成膜される。

【0021】セバレータは、多孔性の絶縁フィルム、固体電解質、ゲル電解質など、プロトンあるいは酸化還元に関与する他のイオンの導電性を有し、電気的に正極と負極を絶縁するものであればよい。

【0022】電解液は、プロトンあるいは酸化還元に関



【0025】



【0026】インドール系高分子を4M硫酸中で分極した際のサイクリックボルタモグラムを図2に示す。反応式(1)で与えられる反応は、主に200~800mV (Ag/AgCl標準電極基準)の低電位側で、反応式(2)で与えられる反応は、主に800~1200mV (Ag/AgCl標準電極基準)の高電位側で起こる。反応式(1)では、充電時には、アニオン(X⁻)のドーブと電子(e⁻)の放出が起こる。また、アニオンがインドール系高分子の主鎖間にドーブするため、主鎖間の空間は広がり、電極の体積は膨張する。放電時には充電時と逆の現象が起こり、アニオンがインドール系高分子の主鎖間から脱離するため、主鎖間の空間が狭くなり、電極の体積は収縮する。

【0027】反応式(2)では、充電時にプロトン(H⁺)の脱離と電子(e⁻)の放出が起こる。プロトンはドーパントアニオンに比べてイオン半径が小さく、高分子主鎖間の空間はほとんど変化せず、また電極の膨張も見られない。

【0028】これら、反応式(1)および反応式(2)は、基本的に可逆反応であるため、二次電池の活物質として利用することができる。

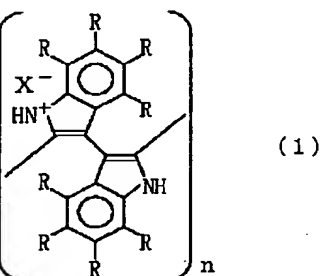
【0029】上記は反応式(2)における放電反応はプロトンの電極への吸着により進行するために、プロトン濃度の高い酸性溶液中において充電状態は不安定であ

与する他のイオンを供給できれば、液体、固体、ゲルなど、状態を問わないが、そのアニオンイオンの分子量も140以下であることが好ましく、硫酸等を使用することができる。

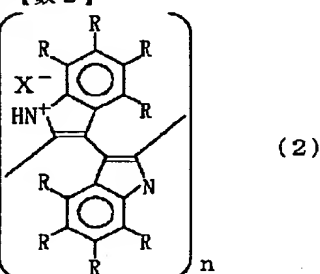
【0023】インドール系高分子は次の反応式(1)および反応式(2)で与えられる二段階の反応を起こす。

【0024】

【数1】



【数2】



り、自己放電が大きく、二次電池に用いた際に問題があった。また、反応式(1)で見られる電極の膨張、収縮により、10,000サイクル以上では二次電池の容量減少が顕著となる問題があった。

【0030】本発明では、ドーパントアニオンの一電荷あたりの分子量を140以下とすることで、自己放電特性、サイクル特性に優れた二次電池を提供することができる。

【0031】上記の反応式(2)における充電反応時にはプロトンの脱離、放電反応時にはプロトンの吸着が起こる。反応式(2)が進行する際、インドール系高分子中には既にドーパントアニオン(X⁻)がドーブされている。このドーパントアニオン(X⁻)の一電荷あたりの分子量を140以下に制限することによりインドール系高分子主鎖間の広がりを抑えることができる。その結果、プロトンの進入が制限され、反応式(2)の放電反応が起こり難くなり、電極の電位保持性が向上する。従って、自己放電の小さい特性に優れた二次電池を提供できる。

【0032】インドール系高分子を電池の正極材料に用いた場合、高電位側での反応式(2)が主に使われる。しかし、反応式(1)反応式(2)完全に独立した電位で起こっているのではなく、図2に示す反応式(2)領域である、800~1200mV (Ag/AgCl標準

電極基準)の電位で充放電を行っても、反応式(1)も一部同時に進行する。そのため、充放電を反応式(2)の電位領域に限定しても、反応式(1)に示すドーパントアニオンのドーブ、脱ドーブにより、電極の体積変化が起こる。そこで、インドール系高分子中のドーパントあるいは電解液中のアニオンを一電荷あたりの分子量が140以下となるように制限することで、電極の体積変化を抑制することができ、サイクル性に優れた二次電池を提供することができる。

【0033】次に発明の実施例の詳細について説明するが、電池の構造、構成材料などはここに記載したものに限定されるものでない。

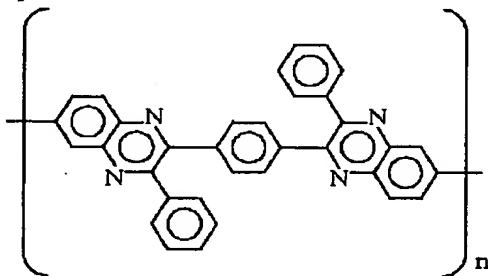
(実施例1) 5-シアノインドールを出発原料とし、酸化剤にトリフルオロメタンスルホン酸第二銅を、溶媒にアセトニトリルを用いて、ポリ-5-シアノインドールの重合を行った。得られた高分子に10wt%の結晶性カーボンを添加し、N,N'-ジメチルホルムアミドを加えてペースト化し、カーボンシート上に成膜、乾燥し再ドーブ用電極を作製した。この電極を1M塩酸アンモニウム水溶液中で0~1000mV(Ag/AgCl標準電極基準)で50回分極し、ドーパントの交換を行った。この操作により、ポリ-5-シアノインドールのドーパントは、トリフルオロメタンスルホン酸イオンから塩化物イオン(Cl⁻:一電荷あたりの分子量35.5)に変更された。

【0034】再ドーブ用電極からポリ-5-シアノインドールと結晶性カーボン混合体を剥離し、洗浄、乾燥した粉体に4M硫酸を加えてペースト状にした。これを電池の正極材料として用いた。

【0035】負極材料には次の化学式で与えられるポリフェニルキノキサリンを使用した。

【0036】

【化4】



【0037】正極同様、このポリフェニルキノキサリンに対して10wt%の結晶性カーボンを加え、4M硫酸を混ぜペースト状にして負極材料のペーストを作製した。

【0038】これらの正極材料、負極材料のペーストを厚さ500μmのガスケットをつけた導電ゴム(集電体)上に成膜した後、14kgf/cm²の圧力を加え、余分な硫酸を除去して電極を形成した。これらの電極を硫酸をしみ込ませたセパレータを介して対向配置し

てガスケットで密封して図1に示す電池を得た。

【0039】作製した電池を10mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電を行い、その後開回路状態で電池を放置して電圧変化を24時間測定した。電圧の経時変化を図3に示す。本実施例1の作成方法で得られた電池は、電圧の変化は小さく、自己放電はほとんど認められなかった。

【0040】次に、24時間開回路で保持した後、10mA/cm²で0mVまで放電し、放電容量を求めた。放電容量の測定結果を表1に示すが、本実施例の電池(実施例1)では22.4mAh/gの残存容量が得られた。

【0041】また、本実施例1の製法で作製した電池のサイクル特性を調べるために、10mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電を行い、10mA/cm²の電流密度で0.8Vまで放電を行った。これを1サイクルとする。この充放電サイクルを繰り返して、容量の変化を測定した。初期の容量を100%として、サイクル毎の容量残存率を図4に示す。本実施例1の製法で作製した電池は、30,000サイクル後も初期の85%以上の容量を有しており、サイクル特性が非常に優れた電池を作製することが可能であることがわかった。本実施例の電圧変化と残留容量は、下に示す実施例1,2よりは、かなり優れていることがわかった。

【0042】(実施例2) 実施例1と同様の方法で、ポリ-5-シアノインドールの重合を行った。得られた高分子を2M濃度NaOH水溶液中で30分間室温で攪拌し、ドーパントであるトリフルオロメタンスルホン酸イオンを脱ドーブした。高分子をろ過、洗浄した後、0.5M濃度LiClO₄水溶液中で30分間室温で攪拌し、過塩素酸イオンを再ドーブした。この操作により、ポリ-5-シアノインドールのドーパントは、トリフルオロメタンスルホン酸イオンから過塩素酸イオン(ClO₄⁻:一電荷あたりの分子量99.5)に変更された。再ドーブ処理を行ったポリ-5-シアノインドールに結晶性カーボンを10wt%加え、電解液である4M濃度硫酸を混ぜペースト状にした。

【0043】負極材料には、実施例1と同様に10wt%の結晶性カーボンを添加したポリフェニルキノキサリンを用い、実施例1と同様の手順で電池を作製した。

【0044】作製した電池を10mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電を行い、その後開回路状態で電池を放置して電圧変化を24時間測定した。電圧の経時変化を図3の実施例2の曲線で示す。また、24時間開回路で保持した後の残存容量の一覧を表1に示す。

【0045】本実施例2の方法で作製した電池は、実施例1に比べて、24時間後の電圧、残存容量とも若干低下したが、下に示す比較例と比べてはかなり優れていた。本実施例の製法により自己放電特性に優れた電池を作製することができた。

【0046】（実施例3）実施例1と同様の方法で、ポリ-5-シアノインドールの重合を行った。得られた高分子に10wt%の結晶性カーボンを添加し、N、N'-ジメチルホルムアミドを加えてペースト化し、カーボンシート上に成膜、乾燥し再ドープ用電極を作製した。この電極を0.5M濃度HBF₄水溶液中で0~1000mV（Ag/AgCl標準電極基準）で50回分極し、ドーパントの交換を行った。この操作により、ポリ-5-シアノインドールのドーパントは、トリフルオロメタンスルホン酸イオンからテトラフルオロホウ素イオン（BF₄⁻：一電荷あたりの分子量86.8）に変更された。

【0047】再ドープ用電極からポリ-5-シアノインドールと結晶性カーボン混合体を剥離し、洗浄、乾燥した粉体に4M濃度硫酸を加えてペースト状にした。これを電池用の正極材料として用いた。

【0048】負極材料には、実施例1と同様に10wt%の結晶性カーボンを添加したポリフェニルキノキサリンを用い、実施例1と同様の手順で電池を作製した。

【0049】作製した電池を10mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電を行い、その後開回路状態で電池を放置して電圧変化を24時間測定した。電圧の経時変化を図3（実施例3の曲線参照）に示す。また、24時間開回路で保持した後の残存容量の一覧を表1に示す。

【0050】本実施例3の方法で作製した電池は、24時間後の電圧、残存容量とも実施例1と同等であり優れていた。本実施例の製法により自己放電特性に優れた電池を作製することができた。

【0051】（実施例4）6-ニトロインドールを出発原料とし、酸化剤にトリフルオロメタンスルホン酸第二銅を、溶媒にアセトニトリルを用いて、ポリ-6-ニトロインドールの重合を行った。得られた高分子を2M濃度NaOH水溶液中で30分間室温で攪拌しドーパントであるトリフルオロメタンスルホン酸イオンを脱ドープした。高分子をろ過、洗浄した後、0.5M濃度LiClO₄水溶液中で30分間室温で攪拌し、過塩素酸イオンを再ドープした。この操作により、ポリ-6-ニトロインドールのドーパントは、トリフルオロメタンスルホン酸イオンから過塩素酸イオン（ClO₄⁻：一電荷あたりの分子量99.5）に変更された。再ドープ処理を行ったポリ-6-ニトロインドールに結晶性カーボンを10wt%加え、電解液である4M濃度硫酸を混ぜペースト状にした。

【0052】負極材料には、実施例1と同様に10wt%の結晶性カーボンを添加したポリフェニルキノキサリンを用い、実施例1と同様の手順で電池を作製した。

【0053】作製した電池を10mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電を行い、その後開回路状態で電池を放置して電圧変化を24時間測定した。電圧の経時変化を図3に示す。また、24時間開回路で保持した後の

残存容量の一覧を表1に示す。

【0054】本実施例4では、他の実施例あるいは比較例と異なり、正極活物質にポリ-6-ニトロインドールを用いている。図3に示す電圧の経時変化は、実施例2と似た変化を示し、また、24時間後の残留容量も実施例と同等な値を示し、下に示す比較例1、2よりは優れていた。本実施例4の製法により、自己放電特性に優れた電池を作製することができた。

【0055】（比較例1）実施例1と同様の方法で、ポリ-5-シアノインドールの重合を行った。得られた高分子の脱ドープ、再ドープ処理は特に行わなかった。従って、ドーパントはトリフルオロメタンスルホン酸イオン（CF₃SO₃⁻：一電荷あたりの分子量149）である。このポリ-5-シアノインドールに結晶性カーボンを10wt%加え、電解液である4M濃度硫酸を混ぜペースト状にした。

【0056】負極材料には、実施例1と同様に10wt%の結晶性カーボンを添加したポリフェニルキノキサリンを用い、実施例1と同様の手順で電池を作製した。

【0057】作製した電池を10mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電を行い、その後開回路状態で電池を放置して電圧変化を24時間測定した。電圧の経時変化を図3に示す。本比較例1では、実施例1~4に比べて、電圧の低下が大きく、自己放電特性に劣っていた。24時間後の電圧は、実施例1~4と比べて200~300mV低かった。

【0058】また、24時間開回路で保持した後、10mA/cm²で0mVまで放電し、放電容量を求めた。放電容量の一覧を表1に示す。24時間開回路状態で保持した後の放電容量は、実施例1~4に比べて半分程度であった。

【0059】（比較例2）実施例1と同様の方法で、ポリ-5-シアノインドールの重合を行った。得られた高分子を2M濃度NaOH水溶液中で30分間室温で攪拌しドーパントであるトリフルオロメタンスルホン酸イオンを脱ドープした。高分子をろ過、洗浄した後、10wt%ポリスチレンスルホン酸水溶液中で30分間室温で攪拌し、ポリスチレンスルホン酸イオンを再ドープした。この操作により、ポリ-5-シアノインドールのドーパントは、トリフルオロメタンスルホン酸イオンからポリスチレンスルホン酸イオン（CH(CH₂)C₆H₄SO₃⁻：一電荷あたりの分子量183）に変更された。再ドープ処理を行ったポリ-5-シアノインドールに結晶性カーボンを10wt%加え、電解液である4M濃度硫酸を混ぜペースト状にした。

【0060】負極材料には、実施例1と同様に10wt%の結晶性カーボンを添加したポリフェニルキノキサリンを用い、実施例1と同様の手順で電池を作製した。

【0061】作製した電池を10mA/cm²の電流密度で1.2Vまで充電を行い、その後開回路状態で電池

を放置して電圧変化を24時間測定した。電圧の経時変化を図3に示す。本比較例2では、実施例1～4に比べて、電圧の低下が大きく、自己放電特性に劣っていた。

【0062】また、24時間開回路で保持した後、10 mA/cm²で0 mVまで放電し、放電容量を求めた。放電容量の一覧を表1に示す。24時間開回路状態で保持した後の放電容量は、実施例1～4に比べて半分以下であった。

【0063】(比較例3) 実施例1と同様の方法で、ポリ-5-シアノインドールの重合を行った。得られた高分子に10 wt%の結晶性カーボンを添加し、N, N'-ジメチルホルムアミドを加えてペースト化し、カーボンシート上に成膜、乾燥し再ドープ用電極を作製した。この電極を1 M濃度塩酸アンモニウム水溶液中で0～1000 mV (Ag/AgCl標準電極基準) で50回分極し、ドーパントの交換を行った。この操作により、ポリ-5-シアノインドールのドーパントは、トリフルオロメタンスルホン酸イオンから塩化物イオン(Cl⁻: 一電荷あたりの分子量35.5)に変更された。再ドープ用電極からポリ-5-シアノインドールと結晶性カーボン混合体を剥離し、洗浄、乾燥した粉体に、10 wt%ポリスチレンスルホン酸水溶液を加えてペースト状にした。これを電池用の正極材料として用いた。負極材料には、実施例1と同様に10 wt%の結晶性カーボンを添加したポリフェニルキノキサリンを用い、10 wt%ポリスチレンスルホン酸水溶液を加えてペースト状にした。

【0064】以下、実施例1と同様に電池を作製した

が、電解液は4 M濃度硫酸(アニオンはSO₄²⁻、一電荷あたりの分子量は96)から、10 wt%ポリスチレンスルホン酸(アニオンはCH(CH₂)C₆H₄SO₃⁻、一電荷あたりの分子量は183)に変更されている。

【0065】本比較例3で作製した電池を10 mA/cm²の電流密度で1.2 Vまで充電を行い、10 mA/cm²の電流密度で0.8 Vまで放電を行った。これを1サイクルとする。この充放電サイクルを繰り返して、容量の変化を測定した。その結果を図4に示す。

【0066】本比較例3で作製した電池は20,000サイクルで容量が20%減少、30,000サイクルでは45%減少した。実施例1で作製した電池は30000サイクルでも15%しか容量が減少しなかった。実施例1、比較例3とも初期のドーパントは過塩素酸イオンである。しかし、電解液中のアニオンは、実施例1が硫酸イオンであるのに対し、本比較例3がポリスチレンスルホン酸イオンと分子量の大きなイオンである。

【0067】充放電を繰り返すうちに、電解液中のアニオンがドーパントとしてインドール系高分子中に取り込まれる。サイクル試験に際し、放電電圧の下限を0.8 Vに規制しているにもかかわらず、上記の反応式(1)も進行しドーパントの交換が行われ、ドーパントは過塩素酸イオンからポリスチレンスルホン酸イオンへ置換してしまうために、試験サイクルの増加により実施例1に比べてサイクル特性の劣化が大きくなる。

【0068】

【表1】

	24時間後の電圧 (mV)	24時間後の残存容量 (mAh/g)
実施例1	1,016	22.4
実施例2	924	20.1
実施例3	1,000	21.3
実施例4	947	20.7
比較例1	700	10.1
比較例2	642	9.5

【0069】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明では、正極材料のインドール系高分子を重合した際に高分子にドーピングされた分子量の大きなアニオンを分子量140以下のアニオンと交換することにより、次のような効果を得ることができる。

(1) ポリインドール高分子の広がりとプロトンの進入が制限され、自己放電反応を低減させることができる。

(2) その結果自己放電特性に優れサイクル特性に優れた二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態のインドール系高分子を正

極材料に使用した二次電池の構造断面図である。

【図2】本発明の実施の形態のインドール系高分子の正極材料の4 M硫酸水溶液中におけるサイクリックボルタモグラムである。

【図3】本発明の実施の形態のインドール系高分子の正極材料を使用した二次電池の自己放電特性を示す電圧の時間変化曲線である。

【図4】本発明の実施の形態のインドール系高分子の正極材料を使用した二次電池の充放電サイクル試験における容量の変化曲線である。

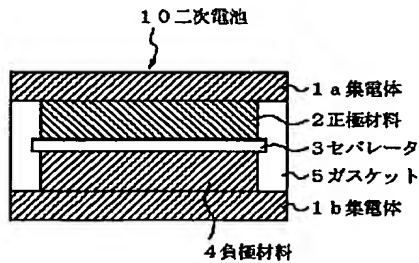
【符号の説明】

1 a, 1 b 集電体

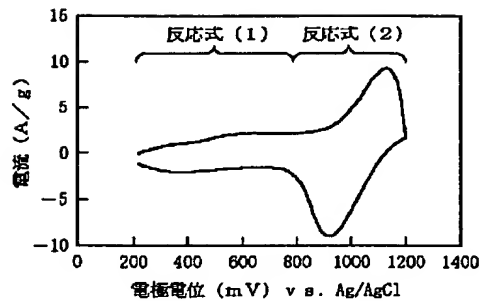
- 2 正極材料
3 セパレータ
4 負極材料

- 5 ガasket
10 二次電池

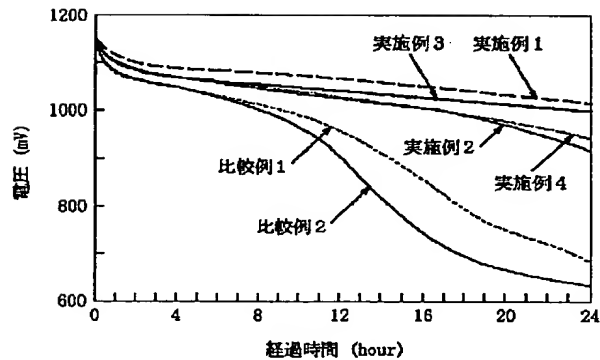
【図 1】



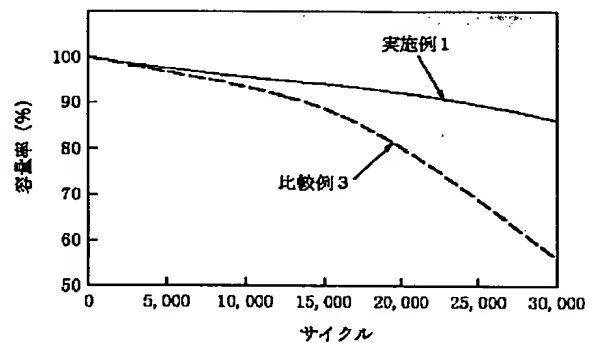
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72) 発明者 藤原 正樹
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内
- (72) 発明者 原田 学
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内
- (72) 発明者 金子 志奈子
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内

- (72) 発明者 中川 裕二
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内
- F ターム (参考) 4J002 CE001 DA017 DA027 DA037
DE056 DE196 DF036 DG046
FA047 FD117 FD206 GQ02
4J032 BA12 BC01 BC21 BC32 BD02
BD03 BD05 CG01
5H003 AA03 AA04 BA02 BA03 BA07
BB12 BB15 BB34 BB47 BD00
BD03